

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Frank HOEFER, et al.

GAU: 1744

SERIAL NO: 10/651,984

EXAMINER:

FILED: September 2, 2003

FOR: DETERMINATION OF THE AMOUNT OF POLYMER DEPOSITED FROM (METH)ACRYLIC ACID AND/OR (METH)ACRYLIC ESTERS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

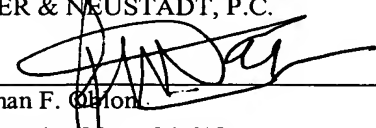
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	102 49 507.6	October 23, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Customer Number  
**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**Rohitha Jayasuriya**  
Registration No. 50,385

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 49 507.6

**Anmeldetag:** 23. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus  
(Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern  
abgeschiedenem Polymer

**IPC:** G 01 N 29/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 1. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus (Meth)acrylsäure  
5 und/oder (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an gelöstem Polymer durch Messung
- a) der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen und/oder  
10 b) des Absorptionskoeffizienten im Infrarot-, Naheninfrarot-, Ultraviolett- und/oder sichtbaren Bereich des Spektrums elektromagnetischer Strahlung und/oder  
c) mittels Ramanspektroskopie
- 15 bestimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Messung in einer thermischen Trennvorrichtung durchführt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem gemessenen Wert die Art und Menge des Stabilisatorsystems ableitet und einstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Stabilisierung der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester Verbindungen aus den Gruppen der Phenole, N-Oxylverbindungen, aromatischen Amine, Phenylendiamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, Oximether, Hydroxylamine, Harnstoffderivate, phosphorhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen  
25 Verbindungen, Komplexbildner auf Basis von Tetraazaannulen und Metallsalze und/oder Mischungen aus den genannten Gruppen einsetzt.
- 30
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem gemessenen Wert den wirtschaftlich optimalen Zeitpunkt zur Unterbrechung des Trennverfahrens ableitet.
- 35
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an gelöstem Polymer invasiv und/oder nicht-invasiv online bestimmt.
- 40

45

345/2002 Mue/Bei

23.10.02

Zeichn.

hnt

## 2

7. Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an gelöstem Polymer invasiv offline bestimmt, mit der Maßgabe, dass man  
5 keinen Trübungstest durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an gelöstem Polymer durch Messung
- 10 a) der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen und/oder  
b) des Absorptionskoeffizienten im Infrarot-, Naheninfra-  
rot-, Ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich des  
Spektrums elektromagnetischer Strahlung und/oder  
c) mittels Ramanspektroskopie  
15 bestimmt.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Menge an bevorzugt aus flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer.

10

(Meth)acrylsäuren und (Meth)acrylsäureester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymerisaten, die z. B. als Klebstoffe, Lacke oder Dispersionen Anwendung finden.

15 Der Begriff (Meth)acrylsäure steht in dieser Schrift verkürzend für Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, (Meth)acrylsäureester für Methacrylsäureester und/oder Acrylsäureester.

Zur Vermeidung der Polymerbildung der (Meth)acrylsäure und/oder  
20 (Meth)acrylsäureester, werden bei der thermischen Aufreinigung der flüssigen (Meth)acrylsäure und der flüssigen (Meth)acrylsäureester Stabilisatoren eingesetzt.

Dennoch treten nach längeren Laufzeiten in den Trennvorrichtungen  
25 Polymerisatbildungen auf, die zur regelmäßigen Abstellung und zu einer aufwendigen Reinigung der Anlage zwingen. Diese Reinigung kann bekannterweise mechanisch, thermisch oxidativ oder durch Laugenspülung erfolgen. Alle Verfahren sind jedoch zeitaufwendig und aufgrund des Anlagenausfalls auch sehr kostspielig.

30

Als Indikator für die Abstellung der Anlage wird die geringer werdende Durchsatzmenge oder der Druckverlust verwendet. Eine Bestimmung der Menge an löslichen Polymeren als Maß für die „Verschädigung“ der Monomere wie (Meth)acrylsäure und/oder

35 (Meth)acrylsäureester oder der Kolonnenbelegung ist bisher nicht bekannt.

Polymergehalte lassen sich u. a. durch die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen, durch die Veränderung des  
40 Absorptionsverhaltens von elektromagnetischer Strahlung mit zum Beispiel IR-, NIR-, UV/Vis-Spektroskopie sowie durch die Veränderung im mittels Ramanspektroskopie aufgenommenem Emissionsspektrum bestimmen.

45

## 2

In J. Appl. Polym. Sci. 2002, 85(12), 2510-2520 berichten Cherfi et al. über fiberoptische NIR-Messungen zur Verfolgung der Homopolymerisation von Methylmethacrylat in einem Laborreaktor.

- 5 Das gleiche Messverfahren wird von Vieira et al. in einem Semi-Batch-Reaktor zur Umsatzbestimmung bei der Emulsionscopolymerisation von Butylacrylat und Methylmethacrylat eingesetzt (J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84(14), 2670-2682).
- 10 Faragalla et al. beschreiben in Polym. Bull. 2002, 47(5), 421-427 den Einsatz von FT-NIR-Spektroskopie zur Umsatzbestimmung bei der Copolymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon.
- 15 Die Anwendung von Ramanspektroskopie zur Verfolgung chemischer Reaktionen, insbesondere der gezielten Polymerisation von Monomeren mit Radikalstartern, wird von Adar et al. in Appl. Spectr. Rev. 1997, 32(1-2), 45-101 beschrieben.
- 20 In Mol. Phys. 1975, 30(3), 911-919 beschreiben Jackson et al. den Einsatz von Absorptionsmethoden bei der thermischen Polymerisation von Styrol. Dieses Verfahren wird von Lousberg et al. mit NIR-Spektroskopie verfolgt (J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84(1), 90-98).
- 25 Sivakumar et al. lehren in Synth. Metals 2002, 126 (2-3), 123-125 den Einsatz der UV/Vis-Spektroskopie zur Ermittlung kinetischer Daten bei der oxidativen Polymerisation von N-Methylanilin in verdünnter Schwefelsäure.
- 30 DE-A 2 931 282 betrifft die kontinuierliche Messung des Umsatzes mit Ultraschallmessungen am Beispiel der Polymerisation von Vinylchlorid, in dem die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften wie Komplexviskosität, Mitteldurchschnitt und der Teilchengestalt im Polymerisationssystem bestimmt werden.
- 35 DD 159 673 und Dinger et al. in Plaste Kautsch. 1983, 30(12), 665-668 offenbaren die Anwendung von Ultraschallmessungen bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat.
- 40 Die Bestimmung des Polymergehalts in Flüssigkeiten wird durch Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften in DE-A 3 420 794 beschrieben.

## 3

Canagello et al. beschreiben in J. Appl. Polym. Sci. 1995, 57(1), 1333-1346 ein Verfahren zur Bestimmung des Umsatzgrades bei der Homopolymerisation von Vinylacetat und von Methylmethacrylat anhand von Ultraschallmessungen.

5

In Chem. Tech. 1999, 28(3), 30,33-34 wird die Anwendung von Ultraschallmessungen bei der Umsatzbestimmung in flüssigen Stoffsystemen, speziell bei Polymerisationssystemen gelehrt.

- 10 Ultraschallmethoden zur Kontrolle des Polymerisationsverlaufs werden sowohl bei der Umsetzung zu Polyethylen und Polypropylen (Plast. Eng. 1999, 55(10), 39-42) als auch bei der Bulk Polymerisation von Styrol (Polym. React. Eng. 2000, 8(3), 201-223) verwendet.

15

WO-A 00/77515 betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Polymerkonzentration bei der Dispersionspolymerisation von p-Phenyltetracarboxyldiamid.

- 20 Diese Verfahren zeigen lediglich die Anwendbarkeit der Messmethoden bei Polymerisationsreaktionen, also bevorzugt in hohen Konzentrationsbereichen der Polymere.

- Ein weiterer Nachteil ist die beschriebene Durchführung in Lösungen beziehungsweise in Emulsionen und nicht in Reinsubstanzen der eingesetzten Monomere.
- 25

- Es ist bekannt, dass die Bildung von polymeren Ablagerungen durch eine radikalische Reaktion des Monomers erfolgt. Dadurch werden Polymere gebildet, deren Kettenlängen stark unterschiedlich sind. Daraus folgt, dass die Ablagerung von polymeren Bestandteilen in thermischen Trennapparaten mit der Bildung von löslichen Polymerketten einhergeht (Figur 1).
- 30

- 35 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenen Polymeren zu finden.

- Ferner lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur thermischen Trennung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern zu finden, welches es gestattet, eine gezielte Prozesssteuerung vorzunehmen, d.h. die Betriebsbedingungen der Anlage wie beispielsweise Art des Stabilisatorsystems, Stabilisatorkonzentration, Co-Stabilisatorkonzentration, Kolonnendruck, Sumpftemperatur und Rückflußverhältnis optimal einzustellen und so eine geringere Belegung der Kolonne zu erreichen.
- 40
- 45

## 4

Weiterhin war ein Ziel, den Zeitpunkt der aufgrund von Polymeranfall erforderlichen Unterbrechung der Anlage zu ermitteln und so die Wirtschaftlichkeit der Anlage zu optimieren.

- 5 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern ab-
- geschiedenen Polymeren, in dem man mittels Laufzeitmessungen von Ultraschallwellen, anhand von Veränderungen des Absorptionsverhaltens von elektromagnetischer Strahlung mit zum Beispiel IR-,
- 10 NIR-, UV/Vis-Spektroskopie sowie mittels Ramanspektroskopie die Konzentration an im Monomer löslicher polymerer Verunreinigung bestimmt.

- Als Polymer im Sinne dieser Erfindung gelten alle Verbindungen
- 15 aus dem jeweiligen Acrylmonomer, deren Anzahl an Monomereinheiten  $\geq 2$  ist.

- Das erfindungsgemäße Verfahren findet vorzugsweise während der thermischen Aufreinigung von flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder
- 20 flüssigen (Meth)acrylsäureestern im Anschluss an die Herstellung oder vorgeschalteten Aufreinigungsschritten derselben Anwendung.

- Ferner wurde ein Verfahren zur thermischen Aufreinigung von flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern
- 25 gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Gehalt an abgeschiedenen Polymeren aus flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern während der thermischen Trennung nicht-invasiv, d. h. ohne Probenentnahme inline und/oder online bestimmt und über den so ermittelten Gehalt die Betriebs-
- 30 bedingungen der Anlage einstellt.

- (Meth)acrylsäure wird auf an sich bekannte Weise in der Regel durch heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation mindestens eines C<sub>3</sub>- beziehungsweise C<sub>4</sub>-Vorläufers der (Meth)acrylsäure her-
- 35 gestellt. (Meth)acrylsäureester werden nach dem Fachmann bekannten Verfahren durch sauer katalysierte Veresterung synthetisiert.

- Zur Herstellung von Acrylsäure sind C<sub>3</sub>-Alkane, -Alkene, -Alkanole und/oder -Alkanale und/oder Vorstufen davon geeignet. Besonders
- 40 vorteilhaft sind Propen, Propan, Propionaldehyd oder Acrolein. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche verwendbar, aus denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren durch kataly-
- 45 tische Oxidehydrierung, homogene Oxidehydrierung oder katalytische Dehydrierung zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffinerie-Pro-



## 5

pen (ca. 70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (ca. 95 % Propen und 5 % Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung der bevorzugten Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktand.

5

Bei der Herstellung der Acrylsäure wird in der Regel das Ausgangsgas mit unter den gewählten Bedingungen inerten Gasen wie z. B. Stickstoff ( $N_2$ ),  $CO_2$ , gesättigten  $C_1$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit molekularem Sau-

- 10 erstoff ( $O_2$ ) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen, üblicherweise 200 bis 450 °C, sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische, z. B. Mo und V beziehungsweise Mo, W, Bi und Fe enthaltende Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen  
15 können mehrstufig oder einstufig durchgeführt werden.

Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure Nebenkomponenten wie nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff,

- 20 Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch,

25	1 bis 30 Gew.-%	Acrylsäure
	0,01 bis 1 Gew.-%	Propen
	0,05 bis 1 Gew.-%	Acrolein
	0,05 bis 10 Gew.-%	Sauerstoff
	0,01 bis 3 Gew.-%	Essigsäure
30	0,01 bis 2 Gew.-%	Propionsäure
	0,05 bis 1 Gew.-%	Formaldehyd
	0,05 bis 2 Gew.-%	sonstige Aldehyde
	0,01 bis 0,5 Gew.-%	Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid

- 35 sowie geringe Mengen Aceton und als Restmenge inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte  $C_1$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffe, wie Methan und/oder Propan, daneben Wasserdampf, Kohlenoxide und Stickstoff enthalten.

- 40 Analog kann Methacrylsäure aus  $C_4$ -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon hergestellt werden, beispielsweise aus tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether.

45

## 6

Zur Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus einem solchen Reaktionsgasgemisch sind zahlreiche Verfahren bekannt. So wird z. B. in DE-C 2 136 396 oder DE-A 2 449 780 die (Meth)acrylsäure aus den bei der katalytischen Gasphasenoxidation erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem hochsiedenden hydrophoben Lösemittel abgetrennt. Aus dem anfallenden (meth)acrylsäurehaltigen Gemisch wird die Roh-(Meth)acrylsäure destillativ abgetrennt. Absorption von (Meth)acrylsäure in hochsiedenden Lösemitteln ist z. B. auch in der DE-OS 2 241 714 und DE-OS 4 308 087 beschrieben.

Weit verbreitet ist auch die Absorption des Reaktionsgases in Wasser oder wässriger (Meth)acrylsäurelösung als Absorptionsmittel. Anschließend wird die Roh-(Meth)acrylsäure durch destillative Abtrennung vom Absorptionsmittel erhalten.

Dabei kann die absorbierte (Meth)acrylsäure nach der Absorption oder vor der Destillation noch einem Desorptions- oder Strippprozess unterworfen werden, um den Gehalt an aldehydischen oder anderen carbonylhaltigen Nebenkomponenten zu verringern.

Ebenso ist es möglich, das gasförmige (Meth)acrylsäuregemisch in anderen Lösemitteln wie beispielsweise Lösungen von (Meth)acrylsäure in Wasser oder hochsiedenden Lösemitteln einzubringen. Darunter werden auch Lösemittelgemische verstanden, die bereits einen hohen Anteil an (Meth)acrylsäure haben oder Rückführungen aus anderen Stoffströmen der Anlage.

Weiterhin ist es möglich, das (meth)acrylsäurehaltige Gasgemisch ohne Strippvorgang in die Kolonne einzubringen.

Ebenso ist eine Durchführung von Absorption und Aufreinigung in einem geeigneten Trennapparat möglich.

Bevorzugt wird das für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbare (Meth)acrylsäuregemisch durch Absorption in Diphenylether-Biphenyl-Phthalsäureester-Gemischen, beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10 oder aus solchen Gemischen, denen zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an Biphenyl- und Diphenylether) mindestens eines ortho-Phthalsäureesters, wie z. B. ortho-Phthalsäuredimethylester, ortho-Phthalsäurediethylester oder ortho-Phthalsäuredibutylester zugesetzt wurden, erhalten. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Wasser als Absorptionsmittel.

Das nach Absorption vorliegende Gemisch enthält in der Regel 10 bis 50 Gew.-% (Meth)acrylsäure.

## 7

Die im Absorptionsmittel absorbierte (Meth)acrylsäure kann zuvor direkt oder indirekt, beispielsweise durch einen Quench, wie z. B. Sprühkühler, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen, oder Rohrbündel- oder Plattenwärme-  
5 tauscher, abgekühlt oder erwärmt werden.

- Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern erfolgt vielfältig auf an sich bekannte Weise durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit einem Alkohol, z. B. einem Alkanol. (Meth)acrylsäureester werden  
10 in der Regel über eine homogen oder heterogen katalysierte Veresterung erhalten, wie beispielsweise in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 1994, Seiten 301-302, beschrieben. Dort wird ein Verfahren beschrieben, in dem Acrylsäure, Alkanol und Katalysator, wie z. B. Schwefelsäure, mit  
15 Rückführströmen in einem Reaktor mit angeschlossener Reaktionskolonne, in der der Zielester, überschüssiges Alkanol und das bei der Reaktion gebildete Wasser über Kopf abgetrennt werden, umgesetzt werden.
- 20 Höhere (Meth)acrylsäureester werden häufig durch Umesterung niederer (Meth)acrylsäureester oder ebenfalls durch eine Veresterung erhalten. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., 2000 Electronic Release, Kapitel: Acrylic Acid and Derivatives - Esterification, ist ein Verfahren zur Herstellung höherer  
25 Alkylacrylate beschrieben, das in Gegenwart eines organischen Solvens als Schleppmittel und Schwefelsäure als Katalysator ausgeführt wird. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird über eine Azeotropdestillation abgeführt.
- 30 In den DE-OS 1 468 932, 2 226 829 und 2 252 334 werden Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurealkylestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisenden einwertigen Alkanolen in homogener flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart Protonen liefernder Katalysatoren be-  
35 schrieben.

Weitere Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern sind z. B. in DE-A 19 604 252, DE-A 19 604 253, GB-1 017 522, US 4 280 010, DE-A 19 935 453, DE-A 19 851 983 und EP-A 779 268 und der  
40 darin zitierten Literatur beschrieben.

Bevorzugte Herstellungsverfahren für (Meth)acrylsäureester sind in den älteren deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 10154714.5 und 10144490.7 beschrieben.

## 8

Die verwendbaren sauren Katalysatoren sind bevorzugt Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Gemische davon, denkbar sind auch saure Ionenaustauscher.

5

Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure verwendet, ganz besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure.

- 10 Die Katalysatorkonzentration bezogen auf das Reaktionsgemisch beträgt beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Für die Reaktion geeignete Alkohole sind solche, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen.

15

Bevorzugt werden Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, Dimethylaminoethanol und 2-Ethylhexanol verwendet, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Butanol, Dimethylaminoethanol und 2-Ethylhexanol.

20

Bei der Trennvorrichtung, in die das (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester enthaltende Gemisch geführt wird, kann es sich um eine Destillations-, Rektifikations-, Absorptions-, Desorptionskolonne oder um eine Kolonne zur fraktionierenden

- 25 Kondensation handeln.

Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind thermische Trennvorrichtungen wie Destillations- und Rektifikationskolonnen oder Einrichtungen zur Abkühlung des Absorptionsgemisches von Interesse. Dabei handelt es sich um solche von an sich bekannter Bauart mit trennwirksamen Einbauten und mindestens einer Kondensationsmöglichkeit im Kopfbereich oder Apparate mit mehreren hintereinander geschalteten Vorrichtungen zur Abkühlung des Absorptionsgemisches.

35

Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intolax-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten bevorzugt. Selbstverständlich sind auch Kombinationen trennwirksamer Einbauten möglich.

45

In typischer Weise beträgt die Gesamtzahl an theoretischen Trennböden bei der Kolonne 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 80 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70.

- 5 Der in der Kolonne herrschende Betriebsdruck beträgt bei einer Rektifikationskolonne in der Regel von 10 mbar bis Atmosphärendruck, bevorzugt 20 mbar bis Atmosphärendruck, besonders bevorzugt 20 bis 800 mbar und ganz besonders bevorzugt 20 bis 500 mbar.
- 10 Der Zulauf des (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester enthaltenden Gemisches erfolgt in der Regel in der unteren Hälfte der Kolonne, bevorzugt im unteren Drittel.
- 15 Der Rücklauf, bei dem die Kolonne betrieben wird, kann beispielsweise 100:1 bis 1:100, bevorzugt 50:1 bis 1:50, besonders bevorzugt 20:1 bis 1:20 und ganz besonders bevorzugt 10:1 bis 1:10 betragen.
- 20 Der Gasbelastungsfaktor  $F$  einer solchen Kolonne ist üblicherweise im Bereich von 1 bis 3  $\text{Pa}^{0,5}$ , vorzugsweise von 1,5 bis 2,5  $\text{Pa}^{0,5}$ . Die Flüssigkeitgeschwindigkeit ist üblicherweise im Bereich von 1 bis 50 m/h, vorzugsweise von 2 bis 10 m/h.
- 25 Das in der Kolonne aufzutrennende Gemisch wird üblicherweise mit mindestens einem Stabilisator stabilisiert. Dieser mindestens eine Stabilisator kann mit dem (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester enthaltenden Gemisch und/oder während der Trennung zusätzlich in die Kolonne zugegeben werden, beispielsweise mit einem Rücklaufstrom.
- 30 Als Stabilisatoren sind beispielsweise geeignet phenolische Verbindungen, N-Oxylverbindungen, aromatische Amine, Phenylendiamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, Oximether, Hydroxylamine,
- 35 Harnstoffderivate, phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen, Komplexbildner auf TAA-Basis (Tetraazaannulen) und Metallsalze, sowie gegebenenfalls Gemische davon.
- Phenolische Verbindungen sind z. B. Phenol, Alkylphenole,
- 40 beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-
- 45 Butyl-2,6-dimethylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol, Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Bisphenol A, Irganox® 565, 1010,

## 10

1076, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, tert.-Butylcatechol, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), Tocopherole, Chinone und Hydrochinone, wie z.

- 5 B. Hydrochinon, Methylhydrochinon, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, tert.-Butylhydrochinon, Benzochinon.

- N-Oxyle (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine  $>\text{N-O}\cdot$  -Gruppe aufweisen) sind z. B.

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, Uvinul<sup>®</sup> 4040P der BASF Aktiengesellschaft.

15

Aromatische Amine sind z. B. N,N-Diphenylamin, N-Nitrosodiphenylamin, Nitrosodiethylanilin, Phenylendiamine sind z. B. N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis

20 4 Kohlenstoffatomen bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise N,N'-Di-iso-butyl-p-phenylendiamin.

Imine sind z. B. Methyléthylimin, (2-Hydroxyphenyl)benzochinonimin, (2-Hydroxyphenyl)benzophenonimin, N,N-Dimethylindoanilin,

- 25 Thionin (7-Amino-3-imino-3H-phenothiazin), Methylen violett (7-Dimethylamino-3-phenothiazinon).

Als Stabilisator wirksame Sulfonamide sind beispielsweise N-Methyl-4-toluolsulfonamid, N-tert.-Butyl-4-toluolsulfonamid, N-tert.-Butyl-N-oxyl-4-toluolsulfonamid, N,N'-Bis(4-sulfanilamid)piperidin, 3-([5-(4-Aminobenzoyl)-2,4-dimethylbenzolsulfonyl]ethylamino)-4-methylbenzolsulfonsäure, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10204280.2 beschrieben.

35

Oxime können beispielsweise Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime sein, wie beispielsweise in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10139767.4 beschrieben, bevorzugt sind Diethylketoxim, Acetonoxim, Methyléthylketoxim, Cylcohexanonoxim,

40 Dimethylglyoxim, 2-Pyridinaldoxim, Salicylaldoxim oder andere aliphatische oder aromatische Oxime beziehungsweise deren Reaktionsprodukte mit Alkylübertragungsreagenzien.

Hydroxylamine sind z. B. N,N-Diethylhydroxylamin.

45

## 11

Harnstoffderivate sind beispielsweise Harnstoff oder Thioharnstoff.

Phosphorhaltige Verbindungen sind z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure, Trinonylphosphit oder Triethylphosphit.

Schwefelhaltige Verbindungen sind z. B. Diphenylsulfid, Phenothiazin und schwefelhaltige Naturstoffe wie Cystein.

10

Komplexbildner auf Basis von Tetraazaannulen (TAA) sind z. B. Dibenzotetraaza[14]annulene und Porphyrine wie sie in Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 105-115 genannt werden.

15 Metallsalze sind z. B. Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-carbonat, -chlorid, -dithiocarbamat, -stearat, -sulfat, -salicylat, -acetat oder -ethylhexanoat.

Bevorzugte Stabilisatoren sind Phenothiazin, o-, m- oder p-Kresol

20 (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2,6-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Bisphenol A, tert.-Butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Methylhydrochinon, sowie Mangan(II)acetat, Cer(III)carbonat, Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat, Cer(III)stearat sowie Gemische davon in unterschiedlicher Zusammensetzung.

30

Besonders bevorzugt sind Phenothiazin, o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Brenzcatechin

35 (1,2-Dihydroxybenzol), Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, tert.-Butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Methylhydrochinon, sowie Cer(III)acetat, Cer(III)ethylhexanoat oder Cer(III)stearat und Gemische davon in unterschiedlicher

40 Zusammensetzung.

Ganz besonders bevorzugt sind Phenothiazin, o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Octylphenol [140-66-9],

45 Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, tert.-Butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Methylhydrochinon sowie Cer(III)acetat oder

## 12

Cer(III)ethylhexanoat und Gemische aus wenigstens zwei der genannten Komponenten.

Die Art der Zugabe des Stabilisators ist nicht beschränkt. Der  
5 zugesetzte Stabilisator kann jeweils einzeln oder als Gemisch  
zugesetzt werden, in flüssiger oder in gelöster Form in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei dieses Lösungsmittel selber ein Stabilisator sein kann, wie z. B. in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10200583.4 beschrieben.

10

Der Stabilisator kann beispielsweise in geeigneter Formulierung an beliebiger Stelle der Kolonne, einem externen Kühlkreislauf oder einem geeigneten Rücklaufstrom zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe direkt in die Kolonne oder in einem Rücklaufstrom.

15

Wird ein Gemisch von mehreren Stabilisatoren verwendet, so können diese sowohl unabhängig voneinander an verschiedenen oder gleichen der vorgenannten Dosierstellen zugeführt werden als auch unabhängig voneinander in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst

20 werden.

Die Stabilisatoren können auch vorteilhaft zusammen mit einer als Costabilisator bekannten Verbindung verwendet werden, beispielsweise mit sauerstoffhaltigen Gasen.

25

Die Stabilisatorkonzentration in der Kolonne kann je nach Einzelsubstanz zwischen 1 und 10000 ppm betragen, bevorzugt zwischen 10 und 5000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 30 und 2500 ppm und insbesondere zwischen 50 und 1500 ppm. Im Bereich der Seitenab-  
30 züge liegt die Stabilisatorkonzentration bevorzugt bei 100 bis 1000 ppm.

In besonders bevorzugter Weise wird der/das gelöste Stabilisator(gemisch) auf gegebenenfalls vorhandene Kolonneneinbauten,

35 einzelne Böden der Trennvorrichtung oder Kolonnendeckel gesprüht.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet bevorzugt während der thermischen Aufreinigung des (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester enthaltenden Gemisches Anwendung. Die den Kolonnen

40 entnommene Roh-(Meth)acrylsäure und/oder Roh-(Meth)acrylsäureester können beliebige Reinheiten aufweisen, die erfindungsgemäß nicht wesentlich sind, beispielsweise mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 93 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 94 Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch. Der Wert  
45 für den Gehalt des zu untersuchenden Materials ist über den zeitlichen Verlauf der Messung konstant.



## 13

Die im Seitenabzug als Mittelsieder entnommene bevorzugte Roh-Acrylsäure enthält neben Acrylsäure noch NebenkompONENTEN, diese sind in der Regel

5	0,05 bis 2 Gew.-%	Niedere Carbonsäuren, z.B. Essigsäure
	0,01 bis 5 Gew.-%	Wasser
	0,01 bis 1 Gew.-%	niedermolekulare Aldehyde, wie z.B. Benzaldehyd, Furfural
10	0,01 bis 1 Gew.-%	Maleinsäure und/oder deren Anhydrid
	1 bis 500 ppm	Stabilisator,

jeweils bezogen auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure.

- 15 Die über Kopf entnommenen Roh-(Meth)acrylsäureester enthalten neben mindestens 93,2 Gew.-% (Meth)acrylsäureester (bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch) noch NebenkompONENTEN. In der Regel handelt es sich dabei um unter sauren Bedingungen entstehende Kondensationsprodukte der Alkohole untereinander, um Verunreinigungen der eingesetzten Monomere und Alkohole oder um NebenkompONENTEN der Esterdarstellung.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenen Polymeren ist bevorzugt Teil eines Gesamtverfahrens zur Herstellung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern. Für die Herstellungsverfahren derselben gilt das oben Gesagte.

- 30 Die Detektion an polymerer Vorbelastung von flüssiger (Meth)acrylsäure und/oder flüssigen (Meth)acrylsäureestern und deren zeitlicher Verlauf erfolgt mit Ultraschallmessungen sowie mit allen gängigen optischen Messmethoden, bevorzugt sind Ultraschallmessungen, IR-, NIR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Raman-  
35 spektroskopie.

Bei diesen Methoden handelt es sich vorzugsweise um nicht-invasive Verfahren, die eine Bestimmung des Polymergehalts inline und/oder online ermöglichen.

- 40 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Methoden auch invasiv, d. h. durch den Eingriff in das System z. B. durch Probenentnahme durchgeführt werden, und die Bestimmung des Gehalts an Polymeren diskontinuierlich erfolgen.

45

## 14

Die invasiv offline Bestimmung erfolgt üblicherweise nicht mit einem Trübungstest, sondern kann beispielsweise durch Abdampfen der Flüssigkeit und Auswiegen des verbleibenden Polymers oder nach einem der vorgenannten Messmethoden wie Ultraschallmessungen, mittels IR-, NIR-, UV/Vis-Spektroskopie sowie Ramanspektroskopie durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Ultraschallwellenzuges, das Absorptionsverhalten von elektromagnetischer Strahlung sowie die mittels Ramanmethoden gemessene Emission in Abhängigkeit vom Medium, also (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester beziehungsweise Polymer, mit sich ändernder Zusammensetzung verändert und so eine Detektion beziehungsweise Konzentrationsbestimmung an Polymer ermöglicht.

Ultraschallmessungen werden in bekannter Weise durchgeführt, in dem der Polymergehalt mit Hilfe der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen gemessen wird. Diese breiten sich in fester, flüssiger und gasförmiger Phase aus, so dass Messungen in allen Aggregatzuständen durchgeführt werden können.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt in flüssiger Phase.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen handelsübliche Ultraschallmessgeräte, beispielsweise der Firma SensoTech GmbH, zum Einsatz, bestehend aus einer Sonde, die einen Sender und einen Empfänger aufweist. Bei einem solchen Gerät kann es sich beispielsweise um das LiquiSonic-30 Ultraschallmessgerät in Kombination mit einem LiquiSonic Tauchsonde Reaktor, Ser.-No. 4682, Schutzart IP65, l = 60 cm, der Firma Sensotech GmbH handeln.

Bei konstantem, gerätespezifischem Abstand zwischen Sender und Empfänger der Sonde sowie bei konstantem Druck und Temperatur kann von der gemessenen Laufzeit des Ultraschallwellenzugs die Schallgeschwindigkeit errechnet werden, die in direktem Zusammenhang zur Konzentration an gelöster polymerer Verunreinigung steht. Die Menge an abgeschiedenem Polymer steht in Relation zur gelösten Polymerkonzentration (Figur 1).

Der Frequenzbereich des Ultraschallwellenzuges ist sondenspezifisch und liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 2 GHz.

## 15

Der bevorzugte Druckbereich, in dem die Messungen durchgeführt werden, entspricht dem Kopfdruck der Trennvorrichtung und liegt bei 100 bis 700 mbar, besonders bevorzugt bei 150 bis 400 mbar.

- 5 Der Druck an der Messstelle schwankt üblicherweise nicht mehr als 20 mbar, bevorzugt nicht mehr als 10 mbar, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 mbar, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2 mbar um den Wert, für den die Kalibrationsgerade aufgenommen wurde.

10

Die bevorzugte Messtemperatur in der Trennvorrichtung liegt im Bereich zwischen 20 und 200 °C, bevorzugt zwischen 25 und 100 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 30 und 95 °C und im Bereich der Seitenabzüge bevorzugt zwischen 80 und 90 °C, wobei die

- 15 Temperatur an der Messstelle üblicherweise nicht mehr als 10 °C, bevorzugt nicht mehr als 5 °C und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 °C um den Wert schwankt, für den die Kalibrationskurve aufgenommen wurde.

- 20 Der Einbau des geeigneten Sensors kann an einer beliebigen Stelle des Produktionsprozesses erfolgen, bevorzugt aber an Stellen, in denen das zu messende Medium bereits flüssig vorliegt. Bei dem Fluid handelt es sich um die kondensierbaren Substanzen aus dem Reaktionsgas oder die in einer Flüssigkeit aufgenommenen

- 25 kondensierbaren Substanzen aus dem Reaktionsgas oder einer Mischung aus aufnehmender Flüssigkeit und kondensierbaren Substanzen aus dem Reaktionsgas oder um das flüssige Reaktionsprodukt der Esterherstellung, deren Zusammensetzung durch thermische oder mechanische Trennverfahren oder Zuführung weiterer Substanzen modifiziert wurde.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführung findet der Einbau der Sonde in der Destillationskolonne oder an Stellen statt, an denen die Flüssigkeit aus der Destillationskolonne möglichst unverän-

- 35 dert vorbeigeführt wird.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einbau der Messvorrichtung an solchen Stellen, an denen die zu messende Flüssigkeit durch natürliche oder erzwungene Konvektion regelmäßig ausgetauscht wird.

40

Ein geeigneter Sensor kann z. B. direkt in die Destillationskolonne eingebaut werden.

- Ebenso kann ein geeigneter Sensor in einem By-Pass an flüssigkeitsführenden Einbauten in der Trennvorrichtung angebracht werden.

45

## 16

In einer anderen Form der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Sensor in Zu- oder Ableitungen zur Trennvorrichtung angebracht werden.

- 5 Es ist ebenso möglich, den Detektor als „Clamp-on“-System, also nicht inline, durch eine geeignete Zuleitung zu betreiben, ohne dass dieser in das zu bestimmende Medium eingetaucht wird.

- Die Zusammensetzung des zu vermessenden Gemisches sowie der quantitativen Gehalt an (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern sowie weiteren NebenkompONENTEN und Stabilisatoren beziehungsweise Stabilisatorgemisch ist für das erfindungsgemäße Verfahren unerheblich und hat keinen störenden Einfluss auf die Messungen. Der Wasseranteil an der Messstelle beträgt bevorzugt 15 50 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 700 ppm und insbesondere bevorzugt 200 bis 500 ppm.

- Der Gehalt an gelöster polymerer Verunreinigung an der Messstelle liegt vorzugsweise im Konzentrationsbereich unterhalb von 5 20 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 2,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester.

- 25 Die Konzentrationsbestimmung an gelöster polymerer Verunreinigung erfolgt unter den genannten Bedingungen. Die Konzentration an Poly(meth)acrylsäure und/oder Poly(meth)acrylsäureester [Gew.-%] und Schallgeschwindigkeit [m/s], die sich aus der gemessenen Laufzeit direkt ergibt, sind linear voneinander abhängig. Durch 30 lineare Regression erhält man eine Eichkurve, mittels derer der Gehalt an im Monomer gelöstem Polymer bestimmt werden kann.

- Wie bereits erwähnt, steht die Konzentration an gelöstem Polymer im direkten Zusammenhang zur Menge an abgetrenntem Polymer (Figur 1).

- Weiterhin ist die Bestimmung des Gehalts an polymerer Verunreinigung durch Messung des Absorptionskoeffizienten im Infrarot-, Nahinfrarot-, Ultraviolett und/oder sichtbaren Bereich des 40 Spektrums elektromagnetischer Strahlung möglich.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen handelsübliche Spektrometer zum Einsatz. Bei einem solchen Gerät kann es sich beispielsweise um das Bruker Spektrometer ISF66 mit Strahlenteiler CaF 45 (NIR), KBr (MIR) oder Quartz (UV/Vis) oder Detektor InSb (NIR), DTGS (MIR) oder Si-Diode (UV/Vis) handeln, das den nahen und mittleren Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums

## 17

vermessen kann. Bei den Messungen der Absorptionsspektren können beispielsweise der Detektor D413 im NIR-Bereich, der Detektor D301 im IR-Bereich und die Detektoren D510 bzw. D520 im UV/Vis-Bereich eingesetzt werden. Die genannten Detektoren werden von  
5 der Firma Bruker vertrieben.

Der Frequenzbereich der elektromagnetischen Strahlung umfasst für die IR- und NIR-Spektroskopie den vollständigen IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums, d.h. also im Wellenlängenbereich  
10 von 1  $\mu\text{m}$  bis 1 mm (vgl. H. Günzler, H.-U. Gremlich, IR-Spectroscopy, An Introduction, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, Seite 9ff) sowie für die UV/Vis-Spektroskopie den ultravioletten Bereich (Wellenlängenabschnitt 200 bis 400 nm) und den sichtbaren Bereich (Wellenlängenabschnitt 400 bis 800 nm).

15

Die Konzentrationsberechnung an gelöster polymerer Verunreinigung erfolgt anhand von Kalibrationskurven, die bei den Betriebsbedingungen oder vorher unter kontrollierten Laborbedingungen aufgenommen werden. Auf die Menge an abgeschiedenem Polymer kann  
20 analog zu den Ultraschallmessungen geschlossen werden.

Die Messbedingungen wie Druck und Temperatur sind analog zu den Ultraschallmessungen die Betriebsbedingungen der Trennvorrichtung. Es gilt das oben Gesagte.

25

Die Zusammensetzung des zu vermessenden Gemisches sowie der quantitative Gehalt an (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern sowie weiteren NebenkompONENTEN und Stabilisatoren beziehungsweise Stabilisatorgemisch ist für das erfindungsgemäße Verfahren durch Messung des Absorptionskoeffizienten im Infrarot-,  
30 Naheninfrarot-, Ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums unerheblich und hat keinen störenden Einfluss auf die Messungen. Der Wasseranteil an der Messstelle ist analog zu dem Verfahren mit Ultraschallmethodik.

35

Der Gehalt an gelöster polymerer Verunreinigung an der Messstelle liegt im Konzentrationsbereich unterhalb von 5 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere bevorzugt unterhalb von 2,7 Gew.-%, je-  
40 weils bezogen auf (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester.

Für den Einbauort der IR-, NIR- oder UV/Vis-Zellen und/oder -Sonden gilt das für die Ultraschallmessungen Gesagte analog.

45

## 18

Der Einbau einer solchen Messeinheit ist in einem By-Pass an flüssigkeitsführenden Einbauten der Kolonne möglich. Es wird bevorzugt eine Durchflusssküvette eingesetzt, in der eine kontinuierliche nicht-invasive Messung durchgeführt wird.

5

In einer anderen Form der Durchführung wird die Messeinheit in einen By-Pass eingebaut.

Eine weitere erfindungsgemäße Methode zur Bestimmung des Gehalts an polymerer Verunreinigung ist die Ramanspektroskopie.

10

Ramanspektroskopische Messungen werden in bekannter Weise durchgeführt, indem der Gehalt an gelöstem Polymer mit Hilfe der Emission von elektromagnetischer Strahlung bestimmt wird. Der Raman-Effekt beruht auf der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung und ist daher besonders gut für unpolare oder wenig polare Bindungen wie z. B. der C=C-Bindung in (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern geeignet.

15

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen handelsübliche Ramanspektrometer zum Einsatz, beispielsweise von der Firma Bruker. Bei einem solchen Gerät kann es sich beispielsweise um das Bruker Spektrometer ISF66 mit Raman-Modul FRA106 handeln.

20

Der Frequenzbereich der elektromagnetischen Strahlung liegt bekannterweise im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums (vgl. allgemeine Lehrbücher wie M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage, 2002, Seite 67ff), also im Wellenlängenbereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 1 mm.

25

30

Die Konzentrationsbestimmung an gelöster polymerer Verunreinigung sowie die Ermittlung der Menge an abgeschiedenem Polymer erfolgt analog zu den Messungen des Absorptionskoeffizienten von elektromagnetischer Strahlung. Auf die Menge an abgeschiedenem Polymer kann analog zu den Ultraschallmessungen geschlossen werden.

35

Die Messbedingungen wie Druck und Temperatur sind analog zu den Ultraschallmessungen die Betriebsbedingungen der Trennvorrichtung. Es gilt das oben Gesagte.

40

Die Zusammensetzung des zu vermessenden Gemisches sowie der quantitative Gehalt an (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern sowie weiteren NebenkompONENTEN und Stabilisatoren beziehungsweise Stabilisatorgemisch ist für das erfindungsgemäße Verfahren mittels Ramanspektroskopie unerheblich und hat keinen stö-

45

## 19

renden Einfluss auf die Messungen. Der Wasseranteil an der Messstelle ist analog zu dem Verfahren mit Ultraschallmethodik.

Der Gehalt an gelöster polymerer Verunreinigungen an der Messstelle liegt im Konzentrationsbereich unterhalb von 5 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere bevorzugt unterhalb von 2,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester.

10

Der Einbau einer Ramanmesseinheit erfolgt an den genannten Einbauorten analog zu den Ultraschallmessungen beziehungsweise Messmethoden wie IR-, NIR- und UV/Vis-Spektroskopie.

15 Die erfindungsgemäßen Messmethoden ermöglichen eine gezielte Steuerung des Verfahrens, beispielsweise die Bestimmung der Stabilisatorart sowie die Einstellung der optimalen Stabilisatormenge. Dies geschieht in einem Soll-Ist-Vergleich der gemessenen Werte anhand der Eich- beziehungsweise Kalibrationskurven. Durch  
20 den dadurch bestimmten Gehalt an im Monomer gelöstem Polymer und die aufgrund dessen ermittelte Menge an abgschiedenem Polymer ist die Bestimmung der einzusetzenden Stabilisatorart sowie die Berechnung der zur Stabilisierung der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester erforderlichen Menge an Stabilisator mög-  
25 lich. Diese kann beispielsweise durch ein Prozessleitsystem gesteuert dosiert beziehungsweise zugesetzt werden.

Weiterhin kann der wirtschaftlich optimale Zeitpunkt zur Abstellung der Anlage zur Reinigung genau bestimmt und so insgesamt die  
30 Häufigkeit der Abstellung verkürzt werden.

#### Beispiel 1

Schallgeschwindigkeitsmessungen, Polyacrylsäure in Acrylsäure

35

Zur Bestimmung des Polymergehaltes wird eine Konzentrationsreihe von Polyacrylsäure in Acrylsäure bei 25 °C vermessen. Dazu wird in einem Planschiffkolben Acrylsäure vorgelegt und in mehreren Schritten Polyacrylsäure (Aldrich, Best.-Nr. 32,366-7, Molekulargewicht ca. 2000 g/mol) zugegeben. Nachdem eine klare Lösung vor-  
40 liegt, wird mit einem LiquiSonic-30 Ultraschallmessgerät in Kombination mit einem LiquiSonic Tauchsonde Reaktor, Ser.-No. 4682, Schutzart IP65, l = 60 cm, der Firma SensoTech die Schallgeschwindigkeit gemessen.

45

## 20

Die Messpunkte lassen sich mit einer linearen Funktion fitten (Figur 2,  $R^2 = 0,9997$ ). Zur Kontrolle werden die ermittelten Werte den Einwaagen gegenübergestellt. Der absolute Fehler beträgt max. 0,05 %.

5

Die Zugabe von 500 ppm Phenothiazin beeinflusst die Messung nicht.

Beispiel 2

10

Ramanspektroskopische Messungen, Polyacrylsäure in Acrylsäure

Es werden 25 Probenmischungen mit Polyacrylsäure (Aldrich, Best.-Nr. 32,366-7, mittleres Molekulargewicht ca. 2000 g/mol) und stabilisierter Acrylsäure, Stabilisator: Hydrochinonmonomethylether, 200 ppm, im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 4,6 Gew.-% Polyacrylsäure bezogen auf (Meth)acrylsäure hergestellt und mit einem Bruker-Spektrometer ISF66 mit Raman-Modul FRA106 in GC-Ampullen vermessen. Die Messungen werden mit 200 Scans durchgeführt.

20

Zur Auswertung werden die Proben mit den Konzentrationsbereichen von 0,1 bis 2,7 Gew.-% Polyacrylsäure herangezogen. Aufgrund der deutlichen spektralen Unterschiede u. a. durch die  $\text{C}_{\text{aliph}}\text{-H}$ - und  $\text{C}_{\text{olef}}\text{-H}$ -Schwingungen werden folgende Spektralbereiche für die Auswertung herangezogen: 3177 bis 2797  $\text{cm}^{-1}$ , 1788 bis 1561  $\text{cm}^{-1}$  und 921 bis 407  $\text{cm}^{-1}$ . Der absolute Messfehler im ausgewerteten Konzentrationsbereich liegt bei max. 0,3 %.

25

Die Auswertung der gemessenen Proben („Wahr“) im Vergleich zu den eingesetzten Mengen an Polyacrylsäure („Vorhersage“) liefert eine Gerade (Figur 3,  $R^2 = 0,9902$ ), die zur Kalibration und zur Auswertung unbekannter Mischungen dient.

30

Beispiel 3

35

Wiederstabilisierung bei beginnender Polymerisation  
Vorgehensweise bei Anstieg der Schallgeschwindigkeit

Zweifach destillierte, unstabilisierte Acrylsäure wird mit 10 ppm Phenothiazin versetzt und unter einer Luftatmosphäre in einem Ofen bei 120 °C Innentemperatur gelagert. Die Proben werden nach 35 Minuten (beginnende Rosafärbung) aus dem Trockenschrank entnommen und innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von Co-Stabilisator zudosiert, sodass eine Gesamtkonzentration von 35 ppm Stabilisator entsteht. Die Proben werden weiter bei 120 °C getempert

40

45



## 21

und der Zeitpunkt bis zur vollständigen, sichtbaren Polymerisation bestimmt.

- Es zeigt sich, daß die Zugabe verschiedener Stabilisatoren zu Phenothiazin nach beginnender Polymerisation einen positiven Effekt hat (Tabelle 1).

Tabelle 1

10	PTZ [ppm]	Co-Stabilisator [25 ppm]	Zeit [min]	Faktor
	10	---	78	1,00
	10	MeHQ	75	0,96
	10	4-HO-TEMPO	193	2,47
	10	4-MeO-TEMPO	168	2,15
15	10	PTZ	80	1,03
	10	BHT	84	1,08

PTZ = Phenothiazin

MeHQ = Methylhydrochinon

4-HO-TEMPO = 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl

4-MeO-TEMPO = 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl

BHT = 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

## Beispiel 4

- 25 Schallgeschwindigkeitsmessungen, Polybutylacrylat in Butylacrylat

30 Zur Bestimmung des Polymergehaltes wird eine Konzentrationsreihe von Polybutylacrylat, welches durch Einengen einer ca. 50 %igen Lösung in Toluol (Aldrich, Best.-Nr. 18,140-4, mittleres Molekulargewicht ca. 99000 g/mol) gewonnen wird, in Butylacrylat

35 (Betriebsmasse der BASF Aktiengesellschaft mindestens 99,7 %ig) bei 25 °C vermessen. Dazu wird in einem Planschiffkolben Butylacrylat vorgelegt und in mehreren Schritten Polybutylacrylat zugegeben. Nachdem eine klare Lösung vorliegt, wird mit einem LiquiSonic-30 Ultraschallmessgerät in Kombination mit einem LiquiSonic Tauchsonde Reaktor, Ser.-No. 4682, Schutzart IP65, l = 60 cm, der Firma SensoTech die Schallgeschwindigkeit gemessen.

40 Die Messpunkte lassen sich mit einer linearen Funktion fitten (Figur 4,  $R^2 = 0,9994$ ). Zur Kontrolle werden die ermittelten Werte den Einwaagen gegenübergestellt. Der absolute Fehler beträgt max. 0,05 %.

Verfahren zur Bestimmung der Menge an aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer.

## 5 Zusammenfassung

Nicht-invasives Verfahren zur inline und/oder online Bestimmung an aus (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern abgeschiedenem Polymer mittels Schallgeschwindigkeitsmessungen,

- 10 Messungen der Absorptionskoeffizienten im Infrarot-, Naheninfrarot-, Ultraviolett- und/oder sichtbaren Bereich des Spektrums elektromagnetischer Strahlung sowie Ramanspektroskopie, das es gestattet, während der thermischen Aufreinigung eine gezielte Steuerung der Fahrparameter vorzunehmen.

15



20

25



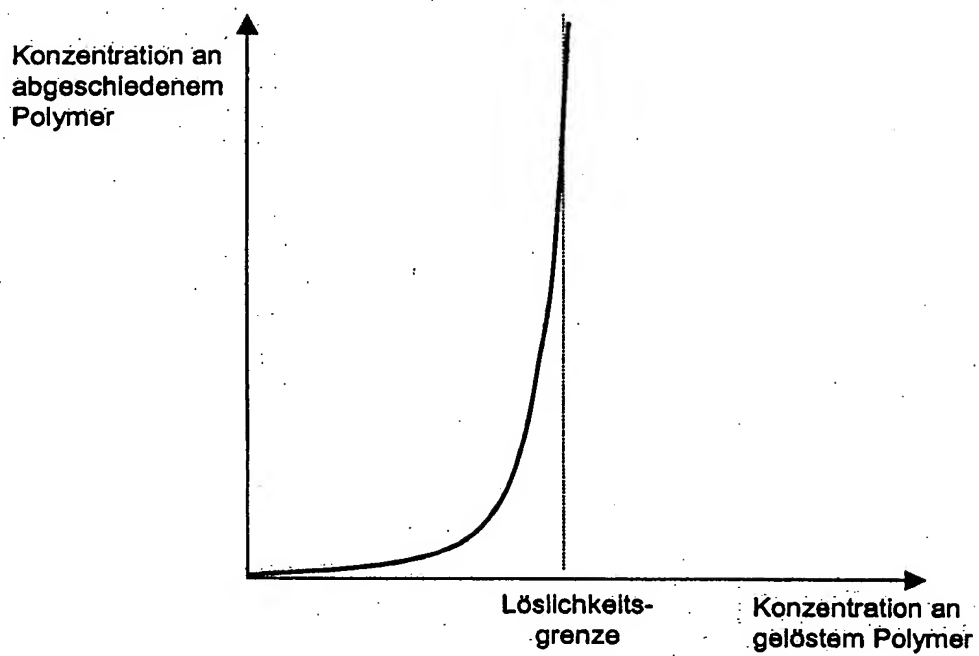
30

35

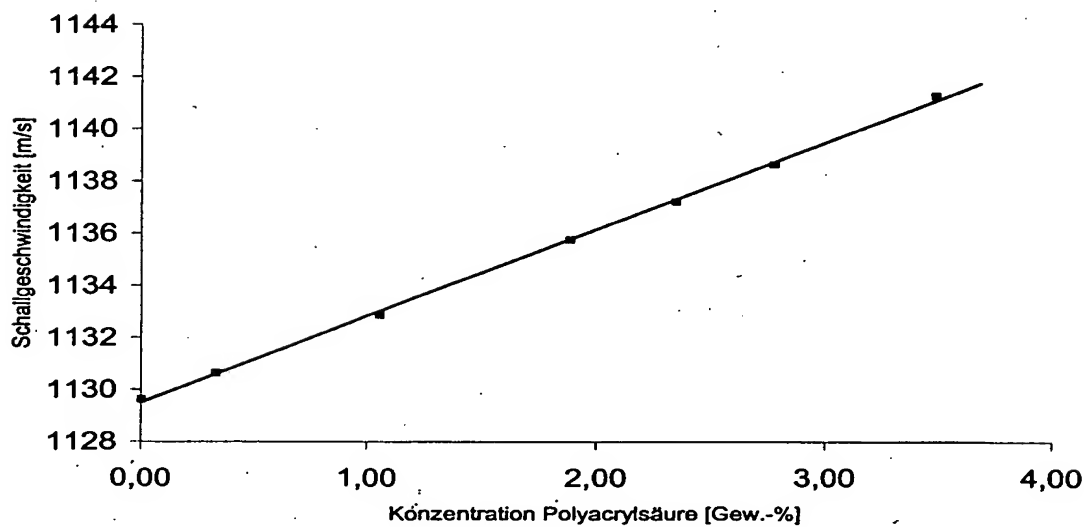
40

45

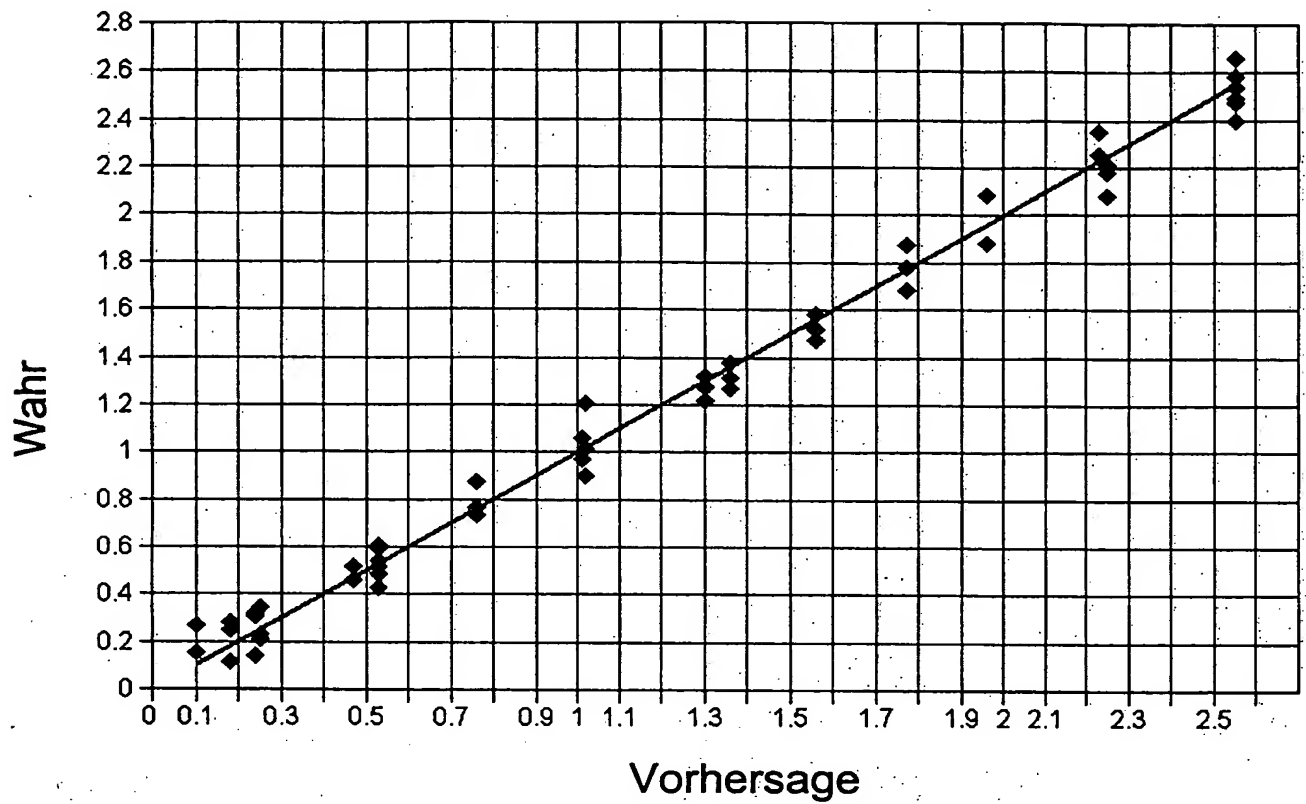
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

